

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09155952
PUBLICATION DATE : 17-06-97

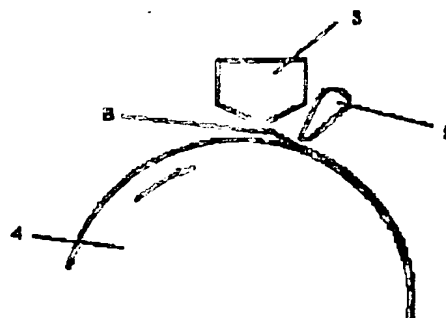
APPLICATION DATE : 11-12-95
APPLICATION NUMBER : 07321470

APPLICANT : UNITIKA LTD;

INVENTOR : KIMURA KIYOHIDE;

INT.CL. : B29C 47/68 B29C 55/16 // B29K 77:00
B29L 7:00

TITLE : MANUFACTURE OF POLYAMIDE FILM



BEST AVAILABLE COPY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the uniform thickness by extruding a melted polyamide resin from a die in a sheet-like state onto the surface of a rotary cooling roll which is roughed, spraying the air from an air-knife unit to urge the sheet to the roll surface, cooling to mold it and then orienting it.

SOLUTION: A melted polyamide sheet 8 is extruded from a T-die 3 to the surface of a casting roll (CR) 4. The air pressure is applied to the melted sheet by an air-knife unit 9, urged to the surface of the CR 4, cooled and solidified to form a film. The air supplied by a high pressure blower is diffused from the unit 9 in the lateral direction of the melted sheet via the slit-like gap through an inner straightening plate. The surface of the CR 4 is roughed to disperse the air layer entrained between the melted sheet and the surface of the CR 4 to make the thickness of the air layer uniform, thereby forming suitable multi-point contacts. As a result, the oriented polyamide film having excellent thickness uniformity can be industrially stably produced at a high speed.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(b) (6), (b) (7)(C)

1. 数据清洗与预处理

१५

5. 管理教育

35.25

09/10 0929

73-935

42

342

每人一、五、四、三

224

2000年12月20日

1950年10月10日

[illegible]

二、 第一、 聯誼會

書，日本 全期裝(37)

15-00000

ELITE 1000 1000 1000

2025 RELEASE UNDER E.O. 14176

1. 1950年10月1日以前成立之公司，其章程应符合当时之法律及行政法规之规定。
 2. 1950年10月1日以后成立之公司，其章程应符合当时之法律及行政法规之规定。

1. 本局自 1998 年 1 月 1 日起，凡在本局范围内从事经营活动的纳税人，均须依法申报纳税。
 2. 本局自 1998 年 1 月 1 日起，凡在本局范围内从事经营活动的纳税人，均须依法申报纳税。
 3. 本局自 1998 年 1 月 1 日起，凡在本局范围内从事经营活动的纳税人，均须依法申报纳税。

THESE RESULTS ARE IN ACCORD WITH THE CONCLUSIONS OF OTHER INVESTIGATORS THAT THE EFFECT OF A HIGH-LEVEL OF STRESS ON THE IMMUNE SYSTEM IS TO INHIBIT THE RESPONSE TO AN ANTIGENIC CHALLENGE.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-155952

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 47/88		9349-4F	B 2 9 C 47/88	
55/16		7639-4F	55/16	
// B 2 9 K 77:00				
B 2 9 L 7:00				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-321470

(22) 出願日 平成7年(1995)12月11日

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市京本町1丁目50番地

(72) 発明者 坪内 健二

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ

株式会社宇治プラスチック工場内

(72) 発明者 西本 彰三

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ

株式会社宇治プラスチック工場内

(72) 発明者 本山 義浩

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ

株式会社宇治プラスチック工場内

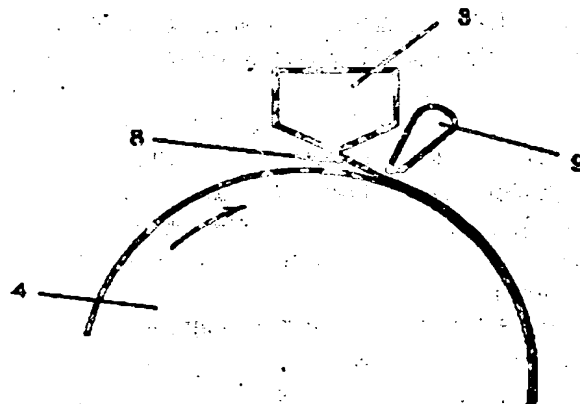
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミドフィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 均一な厚みを有する延伸ポリアミドフィルムを、工業的に安定して高速度で生産する方法を提供する。

【解決手段】 ダイ3より溶融したポリアミド樹脂を、粗面化処理した回転冷却ロール4の表面にシート状に押し出し、エアナイフ装置9から空気を吹き付けることによりシート8を回転冷却ロール4の表面に押し付け、冷却成形した後、延伸する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ダイより溶融したポリアミド樹脂を、粗面化処理した回転冷却ロールの表面にシート状に押し出し、エアナイフ装置から空気を吹き付けることによりシートをロール表面に押し付け、冷却成形した後、延伸することを特徴とするポリアミドフィルムの製造方法。

【請求項2】 冷却ロールとシートの間に介在する空気層の厚みの平均値 $T(\mu\text{m})$ が $10 \leq T \leq 100$ 、空気層の厚みの最大値 $T_{\text{max}}(\mu\text{m})$ が $T_{\text{max}} \leq 150$ の範囲で、かつ、シートが冷却ロール表面に多点接触するようにすることを特徴とする請求項1記載のポリアミドフィルムの製造方法。

【請求項3】 冷却ロールの表面粗さ (μm) が $0.2 \leq \text{SRa} \leq 1.0$ 、 $1 \leq \text{SRmax} \leq 4$ の範囲である請求項1又は2記載のポリアミドフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、均一な厚みを有するポリアミドフィルムを高速度で安定して生産する方法に関するものであり、特に、溶融したポリアミド樹脂をダイから押し出した後のシートの冷却固化工程に関する。

【0002】

【従来の技術】ダイ法によるポリアミド樹脂の未延伸シートは、ダイより押し出された溶融シートを、回転するキャストロールと称される冷却ロール（以下、CRという）の表面に押し付けることによって冷却固化され、製膜される。

【0003】溶融シートのCRへの押し付け方法としては、溶融シートの巾方向にエアナイフ装置により、均一にエアーを吹き付ける方法（以下、エアナイフ法という）、あるいは、溶融シートに高電圧電極により電荷を析出させ静電的に密着させる静電密着法などが採用されている。

【0004】エアナイフ法では、溶融シートとCRとの密着拘束力が弱いため、ポリエステル樹脂のように凝固体積収縮が大きく、収縮力の強い樹脂は、シートがCRから離脱してしまうため、この方法を適用することは困難であるが、ポリアミド樹脂では、この方法を用いることが可能である。

【0005】エアナイフ法では、溶融シートとCRの接点において、CRの回転に伴う随伴空気流圧力とメルトテンションの分力が働き、溶融シートに浮上力がかかる。この浮上力に抗してCR表面へエアナイフで空気を吹き付け、エアー圧をかけるが、溶融シートとCRの隙間には、僅かな空気が巻き込まれる結果、薄い空気層が形成される。しかし、溶融シートとCR表面は完全に非接触ではなく、部分的にランダムに点接触している。

【0006】溶融シートの冷却速度は、この空気層の厚みによって変化するため、結晶性の高いポリアミド樹脂においては、その結晶化度が左右され、また、この空気

層の厚み斑によって、得られるシートに部分的な結晶化斑が生じるという問題がある。シートの結晶化度の大きさは、後の工程の吸水処理の作業性や延伸工程の延伸性に影響し、また、部分的な結晶化斑は延伸されたフィルムの厚みの均一性、表面平滑度、収縮特性などの物性にも影響する重要なファクターである。

【0007】また、エアナイフ法においては、シートの製膜スピードが比較的低速度の場合には、溶融シートは均一に冷却されるが、高速度の場合は、溶融シートとCR表面との間に均一に空気層が形成されず、空気がまばらに閉じこめられる結果、シートに結晶化斑が発生しやすい。

【0008】次に、静電密着法をポリアミド樹脂に適用する場合には、溶融ポリアミド樹脂の電気伝導度が高いため、電荷がダイやCRに漏電し易いという問題がある。高速度製膜においては、溶融シートをCRへ適度に密着させるためのクローシカに寄与する残留電荷を得るためには、大電流放電が必要となるが、電極には放電能力の限界があるため、静電密着法では製膜速度面での制約は避けられない。

【0009】また、静電密着法によってポリアミド樹脂シートを製膜した場合、延伸工程で切断が多発するという問題がある。この理由は明確ではないが、局放電によるシートへのダメージの発生や、空気層が介在せずに溶融シートがCRに密着急冷されるため、得られるシートの結晶化が低く、吸水処理や延伸挙動が不安定になるためと考えられる。このように、従来、延伸ポリアミドフィルムを、工業的に安定して高速度で生産する満足できる方法はなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、均一かつ適度な結晶化度を有する未延伸シートを延伸することによって、均一な厚みを有する延伸ポリアミドフィルムを、工業的に高速度で生産する方法を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの課題を解決するために鋭意検討した結果、エアナイフ法により、表面を粗面化処理したCRを用いて製膜することにより、均一かつ適度な結晶化度を有するシートを高速度で安定して製膜することが可能となり、均一な厚みを有する延伸ポリアミドフィルムを高速度で生産できることを見だし本発明に到達した。

【0012】また、本発明者らは、溶融シートとCR表面との間の空気層の厚みをコントロールすることにより、また、表面粗さが特定の範囲のCRを用いることにより、本発明の効果がさらに顕著になることを見出した。

【0013】すなわち、本発明の要旨は、次の(1)～(3)である。

(1) Tダイより熔融したポリアミド樹脂を、粗面化処理したCRの表面にシート状に押し出し、エアーナイフ装置から空気を吹き付けることによりシートをCR表面に押し付け、冷却成形した後、延伸することを特徴とするポリアミドフィルムの製造方法。

(2) 冷却ロールとシートとの間に介在する空気層の厚みの平均値 $T(\mu\text{m})$ が $10 \leq T \leq 100$ 、空気層の厚みの最大値 $T_{\text{max}}(\mu\text{m})$ が $T_{\text{max}} \leq 150$ の範囲で、かつ、シートが冷却ロール表面に多点接触するようにすることを特徴とするポリアミドフィルムの製造方法。

(3) 冷却ロールの表面粗さ (μm) が $0.2 \leq S_{Ra} \leq 1.0$ 、 $1 \leq S_{Rmax} \leq 4$ の範囲であるポリアミドフィルムの製造方法。

【0014】次に、本発明について詳細に説明する。図1は、延伸ポリアミドフィルムの一般的な製造方法の工程図である。まず、ホッパー1に原料樹脂ペレットを供給し、押出機2で可塑化熔融し、押出機先端に取り付けられたTダイ3よりシート状に押し出され、CR4で冷却固化される。次に、吸水処理工程5を通して、延伸工程6で縦横2軸方向に延伸され、延伸ポリアミドフィルムの製品7として巻き取られる。

【0015】図2は、本発明のエアーナイフ法による製膜方法を示す側面図である。Tダイ3より熔融ポリアミドシート8は、CR4の表面に押し出される。この熔融シートにエアーナイフ装置9よりエアー圧をかけ、CR表面に押し付け、冷却固化され製膜される。エアーナイフ装置からは、高圧ブロワーで送り込まれた空気が、内部の整流板を通してスリット状の隙間から熔融シートの巾方向に吹き出される。

【0016】図3は、本発明における熔融シートとCRの間の空気層の厚みの平均値 T 及び最大値 T_{max} を示す模式図である。CR4の表面と熔融ポリアミドシート8の隙間には、僅かに巻き込み空気10が介在し、部分的にランダムに点接触している。

【0017】本発明においては、CR表面を粗面化することにより熔融シートとCR表面との間に巻き込まれた空気層を分散させ、空気層の厚みを均一化し、適度な多点接触を形成することが重要である。熔融シートとCR表面が適度に多点接触することにより、実質的にCRの粗面転写が問題とならず、かつ、モノマーの自己剥離性も良くなる。

【0018】CRの表面粗さ (μm) は、 $0.2 \leq S_{Ra} \leq 1.0$ 、 $1 \leq S_{Rmax} \leq 4$ の範囲であることが好ましい。CRの表面粗さが粗すぎると、巻き込まれた空気は抜け易いので、エアー圧が低くても均一な薄い空気層が得られ、CR表面に生成したモノマーの自己剥離性も良いが、CR表面の粗面がシートへ転写されるので好ましくない。また、CRの表面粗さが低い場合には、巻き込まれた空気が分散し難くなり、高いエアー圧で押し付けても空気層の厚みを均一化することが困難となる。

【0019】また、エアー圧としては、通常400~1000mmAqの範囲であることが好ましい。エアー圧が400mmAq未満の場合は、均一な薄い空気層が得られず、また、1000mmAqを超えると、吹き付けたエアーがTダイ側に流れてTダイが冷却され、熔融シートが振動し、製膜不良の原因となるので好ましくない。

【0020】また、本発明においては、熔融シートとCR表面との間の空気層の厚みを一定の範囲にコントロールすることによって、熔融ポリアミドシートの冷却速度ならびに結晶化度をさらに均一にコントロールすることが可能である。すなわち、 $T(\mu\text{m})$ が $10 \leq T \leq 100$ 、 $T_{\text{max}}(\mu\text{m})$ が $T_{\text{max}} \leq 150$ の範囲とすることが好ましい。Tが10 μm 未満の場合は、得られたシートの結晶化度が低く、後の吸水処理工程での伸びや巾変動あるいは延伸性が不安定となり、また、Tが100 μm を超える熔融シートの冷却速度が遅くなり、ポリアミド樹脂の球晶が成長して部分的に結晶化度が高くなり結晶化斑が起きやすい。また、 T_{max} が150 μm を超えた場合にも、この部分の熔融シートの冷却速度が遅くなり、同様に結晶化斑が起きやすい。このような結晶化斑のあるシートを延伸した場合、延伸斑が発生し、延伸切断して安定して生産することが困難となる。

【0021】本発明におけるシートの製膜速度については、特に限定されず、鏡面仕上げのCRを用いた場合には困難であった40m/min以上の高速でも製膜が可能である。

【0022】本発明において用いられるCRの構造は、内部に冷却媒体(水)が循環する構造を持つ回転冷却ロールである。CRの表面材質としては、硬質クロムメッキやセラミック溶射コートを施したものなどが挙げられるが、セラミック溶射コントロールの方がモノマーの付着が少ないので好ましい。

【0023】CR表面から剥離されるシートの温度は、CRの内部を循環する冷却媒の温度、CR表面粗さ、熔融シートとCR間の空気層の厚みなどを調整することにより適宜変更することができるが、CRの表面温度は、15~60℃の範囲が好ましい。CR表面温度が15℃未満では、CR表面に水滴が露結し、水膜によるシートの密着斑が生じ、製膜上のトラブルの原因となるので好ましくない。また、60℃を超えると、シートのCR表面からの剥離が困難となり、シートが剥離応力によって縦方向に伸ばされるために、厚み斑が発生したり、シートの平坦性が大きく損なわれる。

【0024】本発明において用いられるポリアミド樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66の他、ナイロン11、ナイロン12などの単独重合体や、これらの混合物、共重合体などが挙げられる。

【0025】ポリアミド樹脂には公知の添加剤、たとえば安定剤、酸化防止剤、充填剤、滑剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、着色剤などを含有させてもよい。本

発明におけるポリアミドフィルムの延伸方法としては、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法のいずれの方法も用いることができる。

【0026】

【作用】エアーナイフ法における、シートの結晶化斑の発生メカニズムは次のように考えられる。溶融シートの両端部は、ネックインのために中央部より厚みが厚く、また、メルトテンションがかからない。しかも、シート端部は巻き込まれた空気が簡単に逃げるため、この部分の溶融シートがCR表面に先に密着し、両端部に囲まれたシート中央部に巻き込まれた空気は抜け道を失い孤立してしまうことになる。この孤立した空気層によって溶融シートが持ち上げられ、特に、製膜速度が速くなり、巻き込まれる随伴空気流圧力が高くなると空気層の厚みも厚くなり、CRとの接触点が多くなり、シートに結晶化斑が発生する。また、CR表面にモノマーの析出が増えると、溶融シートの冷却が不均一になり、シートに結晶化斑が発生する。CR表面に析出したモノマーは、通常、シートと回転するCRとのランダムな接触点において徐々に剥離される（自己剥離性）。

【0027】以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

【実施例】本発明において用いた下記の特性値は、それぞれ次の方法により測定した。

(1) CR及び製膜シートの表面粗さ
JIS-B0601-1982に準じて、カットオフ0.8mmで、SRa（中心線平均粗さ）及びSRmax（最大高さ）を測定した。

(2) 延伸性
ポリアミドフィルムの二軸延伸性を次のように評価した。

○：切断回数≤1回/24時間

△：切断回数2～9回/24時間

×：切断回数≥10回/24時間

(3) シートとCRの間の空気層の厚み

(株)キーエンス製レーザーフォーカス変位計で測定した。

【0028】実施例1

シリンダー径65mmの押出機に巾630mmのTダイを付け、押出温度260℃でナイロン6（ユニチカ社製A1030BRF）をシート状に溶融押し出した。この溶融シートを硬質クロムメッキした、表面粗さがSRa 0.4μm、SRmax 1.6μmで、直径600mm、周速30m/minで回転するCR上にエアーナイフ法で押さえ、厚み150μmの未延伸ポリアミドシートを製膜した。エアーナイフ装置は、リップ間隔1mm、巾600mm、エアー圧400mmAqで使用し、

また、CRの表面温度は20℃に調整した。シートとCRの間の空気層の厚みの平均値Tは20μm、最大値T_{max}は55μmであった。次に、シートを50℃の温水槽に2分間浸漬した後、延伸温度175℃で、縦方向に3.0倍、横方向に3.3倍に同時二軸延伸し、次いで5%の弛緩率で210℃で熱処理し、厚み15μmの二軸延伸ポリアミドフィルムを製造した。製膜された未延伸ポリアミドシートのCR接触面側（以下、R面という）と反対面側（以下、A面という）の表面粗さを測定した結果、及び、二軸延伸時の延伸性の結果を表1に示した。CRの表面粗さはR面には転写しておらず、CRと接触していないA面と同じ表面粗さであった。また、CR表面へのモノマーの析出もなく、延伸性についても良好であった。

【0029】実施例2

ポリアミド樹脂の吐出量を増加し、製膜速度を60m/minに調整した。空気層の厚みが30μmになるようにエアー圧を800mmAqとした以外は、実施例1と同様にして二軸延伸ポリアミドフィルムを得た。実施例1と同様の項目について評価した結果は表1に示したとおりであり、高速製膜性も良好であった。

【0030】実施例3

エアー圧400mmAqとした以外は、実施例2と同様にして二軸延伸ポリアミドフィルムを得た。実施例1と同様の項目について評価した結果を表1に示した。シートとCRの間の空気層の厚みの平均値Tは80μm、最大値T_{max}は140μmであった。

【0031】比較例1

表面粗さがSRa 0.08μm、SRmax 0.3μmの鏡面仕上げの硬質クロムメッキを施したCRを使用した以外は、実施例1と同様にして二軸延伸ポリアミドフィルムを得た。結果を表1に示した。溶融シートがCRに密着している部分は透明であるのに対し、孤立した空気層によって浮き上がっている部分は結晶化により白化し、シートに成形斑が発生した。空気層の厚みの最大値T_{max}は200μmであった。延伸工程では、結晶化の高い部分でネックが発生し、延伸切断が多発した。

【0032】比較例2

未延伸ポリアミドシートを静電密着法により製膜した以外は、実施例1と同様にして二軸延伸ポリアミドフィルムを得た。表1に示したように、得られた二軸延伸ポリアミドフィルムのR面の表面粗さが大きく、透明性が低下し、また、結晶化が低いいため吸水処理工程でのトラブル、及び延伸切断が多発した。

【0033】

【表1】

	空気層の厚み (μm)		製膜シート of 表面積 さ SR ... (μm)		CR表面への モノマー析出	延伸性
	T	T _{max}	R面	A面		
実施例1	20	35	0.3	0.3	無	○
実施例2	50	145	0.3	0.3	無	○
実施例3	80	140	0.3	0.3	無	○
比較例1	30	200	0.3	0.3	多	×
比較例2	1以下	1以下	1以下	0.3	無	×

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、厚み均一性に優れた延伸ポリアミドフィルムを、モノマーの析出によるCRの汚れがなく、工業的に安定して高速度で生産する方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポリアミドフィルムを製造する方法の一例を示す。

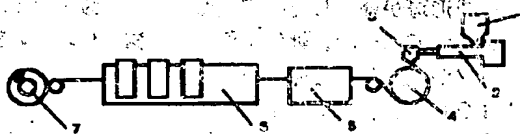
【図2】本発明におけるエアナイフ法によるシートの製膜方法を示す側面図である。

【図3】本発明における熔融シートとCRの間の空気層の厚みの平均値及び最大値の模式図である。

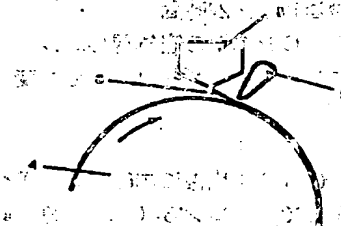
【符号の説明】

- 1 ホッパー
- 2 押出機
- 3 Tダイ
- 4 キャスティングロール (CR)
- 5 脱水処理工程
- 6 延伸工程
- 7 フィルム巻き取り機
- 8 熔融ポリアミドシート
- 9 エアナイフ
- 10 巻き込み空気

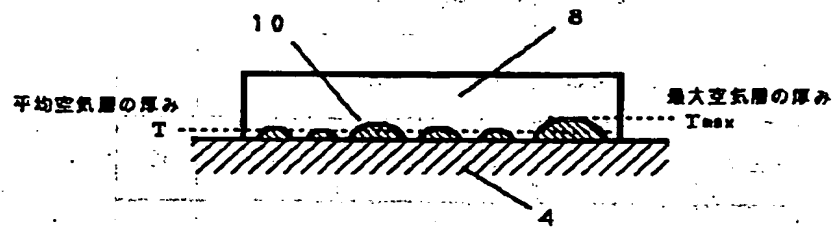
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 木村 清秀
京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ
株式会社宇治プラスチック工場内